

Document 3 (JP-A-H5-157689, the last paragraph of the left column bridging to the right column )

[0005]

As a result of extensive studies to solve the problem of low response rate in the conventional H<sub>2</sub>O gas analyzer, the present inventors have found out that high-speed response can be achieved with the highest H<sub>2</sub>O sensitivity which is obtained at a wavelength of around 2.7  $\mu\text{m}$  according to calculation of multiplying a blackbody curve, absorption spectrum and an optical filter. This finding is clearly seen in the graph of Fig.1 showing relationship between the spectroscopic spectrum A of the optical filter with half value width of 4 % and the sensitivity property B of the H<sub>2</sub>O gas analyzer and the diagram of Fig.2 showing relationship between the spectroscopic spectrum A of the optical filter with half value width of 9 % and the sensitivity property B of the H<sub>2</sub>O gas analyzer. It proves that the sensitivity at a wavelength in the vicinity of about 2.7 $\mu\text{m}$  (3703 $\text{cm}^{-1}$ ) is twice as intense as the sensitivity at a wavelength in the vicinity of about 5.8  $\mu\text{m}$  (1724 $\text{cm}^{-1}$ ) which has been conventionally used in a H<sub>2</sub>O gas analyzer. The present invention was completed based on the great difference in the H<sub>2</sub>O sensitivity between the above wavelengths.

DP

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-157689

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

G01N 21/35

(21)Application number : 03-349667

(71)Applicant : HORIBA LTD

(22)Date of filing : 07.12.1991

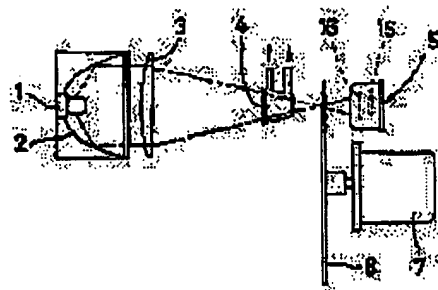
(72)Inventor : ISHIDA MASAHIKO

## (54) GAS ANALYZER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a gas analyzer which can measure the H<sub>2</sub>O content of a sample gas with a high-speed response.

**CONSTITUTION:** This gas analyzer is constituted so that infrared rays emitted from an infrared light source 1 and reflected by a reflector 2 can be condensed through a condenser lens 3 and made incident to a cell 4 for samples and a PbSe detecting element 15 is provided in a detector 5 to which the infrared rays are made incident after passing through the cell 4. In addition, an optical filter 16 which can pass rays of light of a wavelength band which is 2.6 $\mu$ m in center wavelength and 4% in half-width is provided on the opposite side to the element 15.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-157689

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl.

G01N 21/35

識別記号

庁内整理番号

Z 7370-2J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-349687

(22)出願日 平成3年(1991)12月7日

(71)出願人 000155023

株式会社堀場製作所

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72)発明者 石田 正彦

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

株式会社堀場製作所内

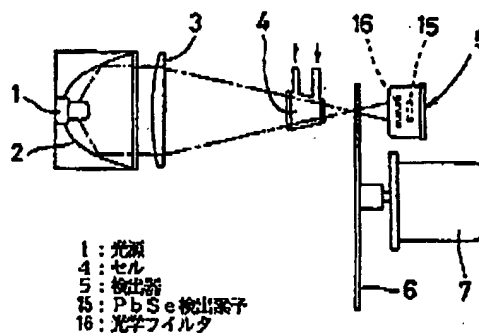
(74)代理人 弁理士 藤本 英夫

(54)【発明の名称】 ガス分析計

(57)【要約】

【目的】 試料ガスのH<sub>2</sub>Oを高速応答で測定することが可能なガス分析計をうる。

【構成】 赤外線光源1から射出され、かつレフレクタ2で反射された赤外線を集光レンズ3で集光して試料用のセル4に入射するように構成され、かつ、セル4を透過した赤外線が入射される検出器5内に、PbSe検出素子15が配置されるとともに、透過する光線の波長帯域の中心波長が2.6μmで、半値幅が4%の光学フィルタ16が前記PbSe検出素子15と相対して配置されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光源と、この光源から射出された光線が透過する試料用のセル及びPbSe検出素子が光学的直列に配置されたガス分析計において、前記光源とPbSe検出素子との間に、透過する光線の波長帯域の中心波長が約2.4～3.0μmの光学フィルタが配置されたことを特徴とするガス分析計。

【請求項2】 光学フィルタの半値幅が1～12%に設定されたことを特徴とする請求項1のガス分析計。

【請求項3】 透過する光線の波長帯域の中心波長が約2.6μmで、半値幅が約4%の光学フィルタが使用されたことを特徴とする請求項1のガス分析計。

【請求項4】 複数のPbSe検出素子が並べて配置され、その内の1個のPbSe検出素子と相対して、透過する光線の波長帯域の中心波長が約2.4～3.0μmの光学フィルタが配置され、他の各PbSe検出素子と相対して、H<sub>2</sub>O以外の測定成分に対応した波長帯域を透過する各光学フィルタが配置されたことを特徴とする請求項1または2のガス分析計。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車その他の排気や大気などのガスの成分を分析するガス分析計に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 排気や大気などの成分を分析するガス分析計において、光源と試料ガスを導入するセル及びパイロセンサを光学的直列に配置するとともに、前記光源とパイロセンサとの間に、透過する光線の波長帯域の中心波長が約5.8μmの光学フィルタを配置して、前記試料ガスのH<sub>2</sub>Oを測定するガス分析計が知られている。そして、H<sub>2</sub>Oを測定するガス分析計に使用する光学フィルタとしては、前記のように、透過する光線の波長帯域の中心波長が約5.8μmの光学フィルタを使用することが一般的であり、中心波長が約5.8μm以外の光学フィルタを使用することは行われないのが現状である。換言すれば、H<sub>2</sub>O用ガス分析計には、透過する光線の波長帯域の中心波長がほぼ5.8μmの光学フィルタを使用することが最適であると考えられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来のH<sub>2</sub>Oを測定することが可能なガス分析計は、H<sub>2</sub>Oを測定することについては支障は存在しない。しかし、高速応答をすることは困難である課題がある。

【0004】 本発明は、上記の課題を解決するものであって、試料のH<sub>2</sub>Oを高速応答で測定することが可能なガス分析計をすることを目的とする。

★【0005】 本発明者は、前記従来のH<sub>2</sub>Oガス分析計の応答速度が低い課題を解決する検討を種々進めた結果、黒体曲線と吸収スペクトルと光学フィルタを掛け合わせた計算では、H<sub>2</sub>Oの感度は2.7μm付近が最も

大きくて、高速応答をうるることが可能であることを見出した。これは、例えば図1に示した、半値幅4%の光学フィルタの分光スペクトルAとH<sub>2</sub>Oガス分析計の感度特性Bとの関係図、及び図2に示した、半値幅9%の光学フィルタの分光スペクトルAとH<sub>2</sub>Oガス分析計の感度特性Bとの関係図のそれぞれからも明らかであって、従来H<sub>2</sub>Oガス分析計に使用されてきた約5.8μm(1724cm<sup>-1</sup>)付近の波長の感度に比して、2.7μm(3703cm<sup>-1</sup>)付近の波長の感度の方が2倍強高いことが判明する。本発明は、前記各波長におけるH<sub>2</sub>Oの感度の大きな差に基づいて完成したものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のガス分析計は、光源と、この光源から射出された光線が透過する試料用のセル及びPbSe検出素子が光学的直列に配置されたガス分析計において、前記光源とPbSe検出素子との間に、透過する光線の波長帯域の中心波長が約2.4～3.0μmの光学フィルタが配置されたことを特徴とする。

20 【0007】 前記光学フィルタの半値幅は1～12%に設定することが可能である。また、光学フィルタを透過する光線の波長帯域の中心波長を2.6μm、半値幅を約4%に設定すれば、試料ガスのH<sub>2</sub>O測定において、CO<sub>2</sub>の干渉を除くことに対して有効である。そして、複数のPbSe検出素子、例えば、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>及び基準用の各PbSe検出素子を並べて配置して、その内の1個のPbSe検出素子と相対して、透過する光線の波長帯域の中心波長が約2.4～3.0μmの前記光学フィルタを配置し、他の各PbSe検出素子と相対して、H<sub>2</sub>O以外の測定成分に対応した波長帯域を透過する光学フィルタを配置して、H<sub>2</sub>Oを含む複数の成分を各別にかつ同時に測定する一体型PbSe検出器を構成することも可能である。

## 【0008】

【作用】 前記本発明のガス分析計は、前記セルに試料ガスを供給し、かつ光源から射出した光線を前記セルに導入して透過させるとともに、透過する光線の波長帯域の中心波長がほぼ2.4～3.0である光学フィルタを透過した光線をPbSe検出素子で検出して、その光量に基づいて前記試料ガスのH<sub>2</sub>Oを測定するものである。そして、例えば図3の一部を示した、透過する光線の波長帯域の中心波長が2.7μmで半値幅が8%の光学フィルタの分光スペクトルAとH<sub>2</sub>Oの吸収スペクトル及びPbSe検出素子の分光特性Cの関係図から明らかのように、PbSe検出素子は、前記光学フィルタを透過する光線の波長帯域を含む、約2～5μmの波長域において感度を有し、かつ前記光学フィルタを透過した波長は、前記のようにエネルギーが大きいから、高速応答で試料ガスのH<sub>2</sub>Oを測定することが可能である。

50 【0009】 そして、前記光学フィルタを透過する光線

の波長帯域の中心波長を $2.8\mu\text{m}$ に、半値幅を4%に設定すると、その光学フィルタが $\text{CO}_2$ の吸収波長帯域をほぼカットするから、 $\text{CO}_2$ の干渉を排除して、精度よくかつ高速応答による $\text{H}_2\text{O}$ の測定を可能にすることができる。また、複数の $\text{PbSe}$ 検出素子を並べて配置し、かつそのそれぞれに光学フィルタを配置することで、試料ガスの $\text{H}_2\text{O}$ を含む複数成分を同時にかつ各別に高速応答で測定することが可能である。

【0010】

【実施例】本発明のガス分析計の第1実施例を図4～6 10 について説明する。

【0011】図4～6において、1は赤外線光源、2は光源1から射出された赤外線を反射するレフレクタで、これで反射された赤外線を集光レンズ3で集光して試料用のセル4に入射するように構成されている。5はセル4を透過した光線が入射される検出器、6は検出器5と前記セル4との間に配置されたチョッパーホイールで、これをDCモータ7で回転するように構成されている。

【0012】前記検出器5は、図5に示したように構成されている。図5において、8は金属などで形成されたケースで、その端部壁9に設けた開口部10を、赤外線を透過するサファイヤなどからなる窓11で閉鎖している。前記ケース8の内面は、サンドブラストまたは表面を荒れさせる黒化処理などで粗面にして、赤外線の吸収が可能に構成されている。12はケース8を密封するステム、13は窓材11と相対してステム12に取付けられた、アルミニウムなどの熱伝導度がよい材料からなる断面凹形状のホルダで、その収容凹部14に $\text{PbSe}$ 検出素子15が配置されている。16は収容凹部14を閉鎖する状態にしてホルダ13に取付けられた、透過する光線の波長帯域の中心波長が $2.8\mu\text{m}$ で、半値幅が4%の光学フィルタであって、この光学フィルタ16を透過した赤外線が前記 $\text{PbSe}$ 検出素子15に入射される。17a, 17bはステム12を貫通したリードピンで、これらに対するリード線の図示を省略した。

【0013】前記検出器5に使用した光学フィルタ16の分光スペクトルAと $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ の各吸収スペクトルとの関係は、図6のとおりである。

【0014】前記ガス分析計は、チョッパーホイール6 40 を回転させ、かつセル4に試料ガスを導入する。そして、光源1から射出された赤外線をレフレクタ2で反射し、かつその反射赤外線を集光レンズ3で集光してセル4を透過させて検出器5に入射するが、検出器5の光学フィルタ16を透過して $\text{PbSe}$ 検出素子15に入射される赤外線は、そのエネルギーが前記のように大きいから、前記試料ガスの $\text{H}_2\text{O}$ を高速応答で測定することが可能である。しかも、透過する光線の波長帯域の中心波長が $2.8\mu\text{m}$ 、半値幅が4%に設定された前記光学フィルタ16は、図6から明らかなように、 $\text{CO}_2$ の吸収波長域

をほぼカットするから、 $\text{CO}_2$ の干渉影響を受けることなく、高精度で $\text{H}_2\text{O}$ を測定することが可能である。

【0015】なお、前記光学フィルタ16は、セル4またはチョッパーホイール6に取付けるなど、その配置位置は任意にすることが可能である。

【0016】図7～8は第2実施例を示すものであって、前記第1実施例における検出器5に関する。

【0017】図7～8において、5は検出器、8は検出器5を構成する金属などからなるケースで、その端部を閉鎖したステム12にアルミニウムなどからなるホルダ13が取付けられ、かつこのホルダ13に設けられた収容凹部14a, 14b, 14c, 14d, 14eのそれぞれの内部に、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 及び基準用の $\text{PbSe}$ 検出素子15a, 15b, 15c, 15d, 15eが配置されている。そして、収容凹部14a, 14b, 14c, 14d, 14eのそれぞれに $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 及び基準用の光学フィルタ16a, 16b, 16c, 16d, 16eが配置されている。この光学フィルタ16a, 16b, 16c, 16d, 16eのそれぞれを透過する各光線の波長帯域の各中心波長と半値幅は、次のとおりである。

$\text{H}_2\text{O}$ 測定用光学フィルタ16a  
中心波長  $2.7\mu\text{m}$  半値幅 8%  
 $\text{CO}_2$ 測定用光学フィルタ16b  
中心波長  $4.3\mu\text{m}$  半値幅 4.2%  
 $\text{CO}$ 測定用光学フィルタ16c  
中心波長  $4.7\mu\text{m}$  半値幅 8.6%  
 $\text{HC}$ 測定用光学フィルタ16d  
中心波長  $3.4\mu\text{m}$  半値幅 8.6%  
基準用光学フィルタ16e  
中心波長  $3.8\mu\text{m}$  半値幅 3.0%

30 他の構成は、前記第1実施例と同じであるから、同符号を付して示した。

【0018】前記のように構成された検出器5は、セル（図示省略）を透過した光線が窓11を透過するとともに、光学フィルタ16a, 16b, 16c, 16d, 16eのそれぞれに設定された中心波長と半値幅に対応した波長帯域が選択的に透過して、 $\text{PbSe}$ 検出素子15a, 15b, 15c, 15d, 15eのそれぞれに入射されるから、 $\text{PbSe}$ 検出素子15a, 15b, 15c, 15d, 15eの各出力信号に基づいて、試料ガスの $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ のそれぞれを、各別にかつ同時に高速応答で測定することが可能である。この第2実施例の検出器5は、前記4種類の成分を測定するものであるが、 $\text{H}_2\text{O}$ 以外の測定成分の種類と数は任意に設定することが可能である。

【0019】

【発明の効果】本発明の請求項1のガス分析計は、上記のように、光源と、この光源から射出された光線が透過する試料用のセル及び $\text{PbSe}$ 検出素子が光学的直列に配置されたガス分析計において、前記光源と $\text{PbSe}$ 検出素子との間に、透過する光線の波長帯域の中心波長が約 $2.4\sim 3.0\mu\text{m}$ の光学フィルタを配置したもので

ある。そして、黒体曲線と吸収スペクトルと光学フィルタを掛け合わせた計算から明らかなように、前記約2.4~3.0  $\mu\text{m}$ 付近における $\text{H}_2\text{O}$ の感度が最も大きいから、試料ガスの $\text{H}_2\text{O}$ を高速応答で測定することが可能である。

【0020】そして、請求項3のガス分析計は、前記光学フィルタを透過する光線の波長帯域の中心波長が約2.6  $\mu\text{m}$ で、半値幅が約4%に設定されており、 $\text{CO}$ の吸収波長帯域をほぼカットすることが可能であるから、 $\text{CO}_2$ の干渉を排除して高精度でかつ高速応答で $\text{H}_2\text{O}$ を測定することが可能である。また、請求項4のガス分析計は、複数の $\text{PbSe}$ 検出素子を並べて配置して、その内1個の $\text{PbSe}$ 検出素子に前記請求項1の光学フィルタを配置し、他の $\text{PbSe}$ 検出素子のそれぞれに対して、各測定成分に対応した光学フィルタを配置しているから、 $\text{H}_2\text{O}$ と他の任意数の成分とを、同時にかつ各別に高速応答で測定することが可能である。 \*

\*【図面の簡単な説明】

【図1】光学フィルタの分光スペクトルと $\text{H}_2\text{O}$ ガス分析計の感度特性との関係図である。

【図2】光学フィルタの分光スペクトルと $\text{H}_2\text{O}$ ガス分析計の感度特性との関係図である。

【図3】光学フィルタと $\text{H}_2\text{O}$ の分光スペクトル及び $\text{PbSe}$ 検出素子の分光特性の関係図である。

【図4】第1実施例の構成図である。

【図5】第1実施例の検出器の拡大断面図である。

【図6】第1実施例の光学フィルタと $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ の分光スペクトル図である。

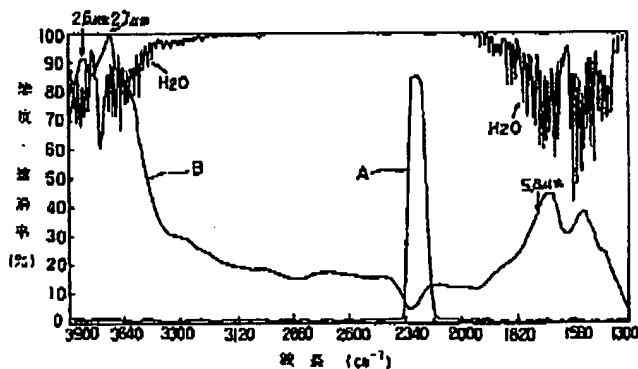
【図7】第2実施例の断正面図である。

【図8】第2実施例の断平面図である。

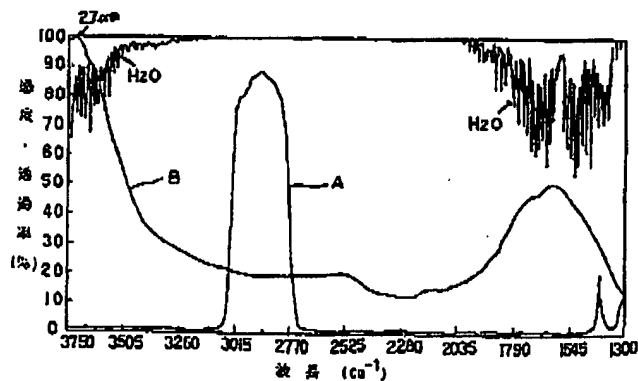
【符号の説明】

1…光源、4…セル、5…検出器、15… $\text{PbSe}$ 検出素子、16…光学フィルタ

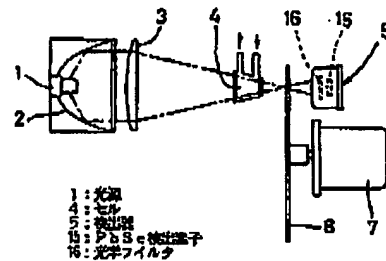
【図1】



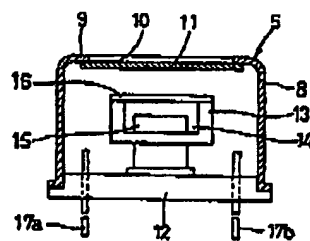
【図2】



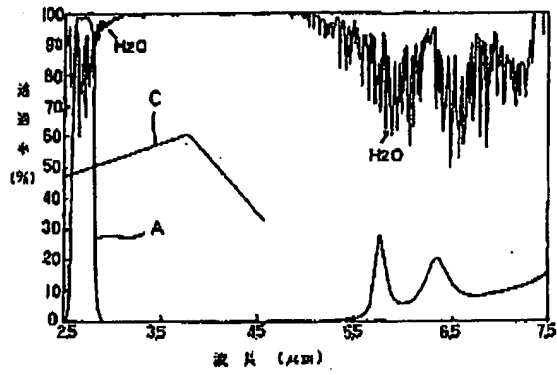
【図4】



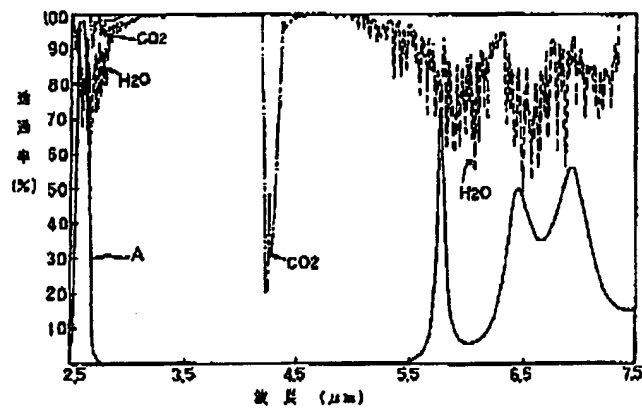
【図5】



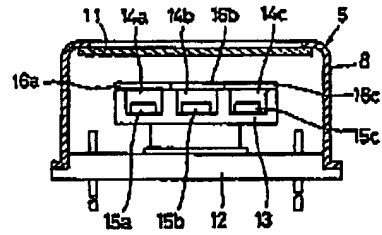
【図3】



【図6】



【図7】



【図8】

